

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-186226

(43)Date of publication of application : 09.07.1999

(51)Int.Cl.

H01L 21/3065  
 B01J 19/08  
 C23C 16/50  
 // C23F 4/00  
 H01L 21/205

(21)Application number : 09-347565

(71)Applicant : HITACHI LTD

(22)Date of filing : 17.12.1997

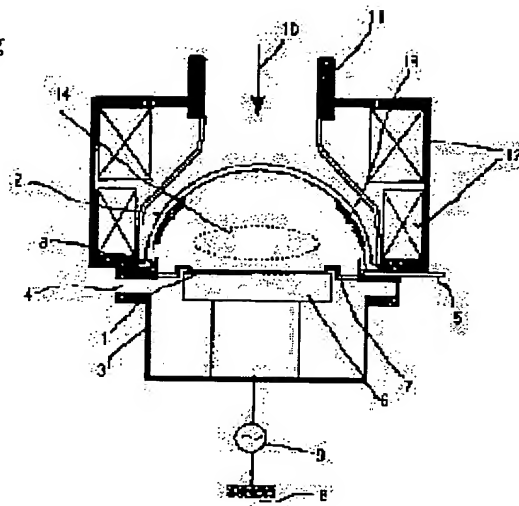
(72)Inventor : KITSUNAI HIROYUKI  
 TSUNODA SHIGERU  
 NAWATA MAKOTO  
 TSUMAKI NOBUO

## (54) PLASMA CLEANING METHOD IN PLASMA PROCESSOR

## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To efficiently remove the remaining deposit film on the inner wall of a plasma processor by providing cleaning steps including cleaning with an O gas plasma and cleaning with a mixed gas plasma of Cl and BCl<sub>3</sub>.

SOLUTION: A microwave etcher introduces a plasma generating gas after evacuating into a high vacuum, oscillates a microwave 10 which is fed into a quartz bell-jar 3 through a waveguide 11 to ionize a gas in a process chamber through a solenoid coil 12, and etches by utilizing this plasma 14. In a series of plasma cleaning steps, a cleaning step with an O gas plasma and cleaning step with a mixed gas plasma of Cl and BCl<sub>3</sub>. The O gas plasma is applied to a chloride, it is substituted in O and Cl, thus gasifying Cl. The deposit can be easily removed by removal of Cl molecules.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

19.09.2002

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of

rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(11)特許出願公開番号

特開平11-186226

(43)公開日 平成11年(1999)7月9日

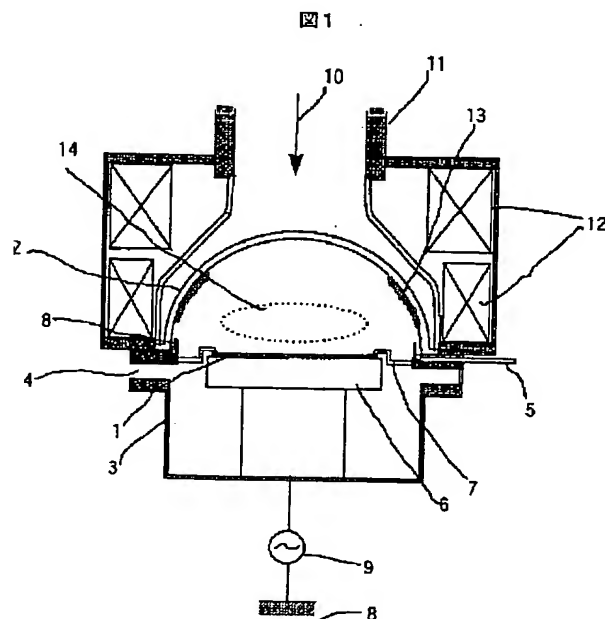
(51)Int.Cl. <sup>9</sup>	識別記号	F I
H 0 1 L 21/3065		H 0 1 L 21/302 N
B 0 1 J 19/08		B 0 1 J 19/08 E
C 2 3 C 16/50		C 2 3 C 16/50
// C 2 3 F 4/00		C 2 3 F 4/00 E
H 0 1 L 21/205		H 0 1 L 21/205
		審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 5 頁)
(21)出願番号	特願平9-347565	(71)出願人 000005108 株式会社日立製作所 東京都千代田区神田駿河台四丁目 6 番地
(22)出願日	平成 9 年(1997)12月17日	(72)発明者 橘内 浩之 茨城県土浦市神立町502番地 株式会社日立製作所機械研究所内
		(72)発明者 角田 茂 神奈川県横浜市戸塚区吉田町292番地 株式会社日立製作所生産技術研究所内
		(72)発明者 縄田 誠 山口県下松市大字東豊井794番地 株式会社日立製作所笠戸工場内
		(74)代理人 弁理士 小川 勝男
		最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 プラズマ処理装置内のプラズマクリーニング方法

(57) 【要約】

【課題】半導体製造装置内壁に付着した堆積膜を、すなわち塵埃の発生源を有効に取り去ることができないという従来の課題があった。

【解決手段】プラズマクリーニングに、少なくとも酸素ガスプラズマによるクリーニングと、塩素と三塩化ホウ素の混合ガスのプラズマによるクリーニングの工程を含み、酸素によるクリーニングを塩素と三塩化ホウ素の混合ガスのプラズマによるクリーニングよりも前に行う。



## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】基板上のアルミニウム膜、またはアルミニウムを含む金属化合物からなる膜、またはアルミニウムを含む膜を有する積層膜を、塩素と三塩化ホウ素の混合ガスのプラズマを用いてエッチング処理をするプラズマ処理装置の内部に残留する残留物を除去するプラズマクリーニング方法であって、プラズマ処理工程とプラズマ処理装置内のクリーニングのためにプラズマを使用したプラズマクリーニング工程を有し、プラズマクリーニング工程に、酸素ガスプラズマによるクリーニング工程と、塩素と三塩化ホウ素の混合ガスのプラズマによるクリーニングの工程とを有することを特徴とするプラズマクリーニング方法。

【請求項 2】請求項 1 記載のプラズマクリーニング方法において、酸素ガスプラズマによるクリーニングは、塩素と三塩化ホウ素の混合ガスのプラズマによるクリーニングよりも前に行われることを特徴とするプラズマクリーニング方法。

【請求項 3】請求項 1 記載のプラズマクリーニング方法において、酸素ガスプラズマによるクリーニングと塩素と三塩化ホウ素の混合ガスのプラズマによるクリーニングは連続して行われることを特徴とするプラズマクリーニング方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、半導体装置の製造工程において、CVD等の成膜やエッチング装置等の半導体製造装置の処理室内のドライクリーニング方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】半導体装置の製造工程において、塵埃（異物）が基板に付着すると、目的のデバイスのパターン欠陥を引き起こし、製造工程における歩留まりを低下させる。一方、近年の製造工程の微細加工においては、プラズマを利用するドライエッチングプロセスが重要になっている。すなわち、各種ガスを半導体製造装置内に導入し、導入したガスのプラズマの反応を利用してエッチングを行うものである。このようなプロセスでは、エッチングにともなって発生する生成物が半導体製造装置内壁のいたるところに堆積膜となって付着する。すなわちドライエッチングにおいてはエッチングガスがプラズマ中で分解や結合されること、また、エッチングにより生成されるエッチング副生成物により装置内壁に堆積膜が付着する。このような堆積膜は、処理枚数が増加し膜厚が厚くなると部分的に剥離して塵埃となる。

【0003】そこで、これらの付着堆積物を定期的に除去する必要がある。

【0004】従来、このような付着堆積物の除去方法としては、半導体製造装置を大気開放してアルコールや純水等の溶媒を用いて拭き取る、いわゆるウェットクリー

ニングと、クリーニング用のプラズマを用いてクリーニングするプラズマクリーニングが知られている。プラズマクリーニング方法の例としては、特表平7-508313号に開示されている。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら上記従来のクリーニング方法は以下に示す課題がある。

【0006】まず、ウェットクリーニングに関しては、半導体製造装置を大気開放し分解する必要があるためウェットクリーニング後の真空排気が必要となる。したがって、クリーニング毎に長時間半導体製造装置を停止させることとなり、著しい装置稼働率の低下、スループットの低下を引き起こす。

【0007】これらのウェットクリーニングの欠点を改善する方法として、特表平7-508313号に示されたように、処理チャンバを大気開放せずにプラズマを用いて行うプラズマクリーニングが知られている。

【0008】プラズマクリーニングは、除去対象である堆積物に対して、堆積物と反応して蒸気圧の高い化合物とし、結果的には蒸発・真空排気して除去することにより行われる。例えば堆積物が炭素化合物であれば、O<sub>2</sub>ガスのプラズマと反応させ、気体であるCO、CO<sub>2</sub>にして除去するというように行われる。ドライエッチング装置における残留堆積物は、エッチング対象が多種類の金属の積層膜の連続エッチングによるもの、マスク材料であるフォトリソグによる有機物、エッチングガスの重合物からなる複雑な混合物であり、どのようなプラズマを選択しクリーニングを行うかで、残留堆積膜を除去できるかどうかが決まる。特表平7-508313号では、酸素ガスと塩素ガスを含む混合ガスをプラズマ化しクリーニングを行うものであり、有機物除去を酸素ガスプラズマに、金属化合物除去を塩素ガスプラズマにより行うことでクリーニング効果を向上させることを狙いとしている。

【0009】しかしながら、本願の発明者の分析によれば、アルミ合金、あるいはアルミ合金を含む金属の積層膜を、三塩化ホウ素と塩素の混合ガスでエッチングした場合、装置内壁に残留する堆積膜は、アルミ合金と塩化ホウ素の混合物となっている。アルミ合金は金属配線としては最も一般的であり多く用いられており、またこれをエッチングするために三塩化ホウ素と塩素の混合ガスは最も一般的であり多く用いられる。先に示した従来例は、有機物と金属との混合物からなる残留堆積膜のクリーニングには有効であると考えられるが、このような塩化物と金属との混合物には有効性が低いと考えられる。

【0010】本発明の目的は、半導体素子の金属配線として最も一般的であり多く用いられるアルミ合金のエッチング装置に有効であるプラズマクリーニング方法を提供することにある。

## 【0011】

【課題を解決するための手段】上記目的は、プラズマク

リーニングに、少なくとも酸素ガスプラズマによるクリーニングと、塩素と三塩化ホウ素の混合ガスのプラズマによるクリーニングの工程とを有するクリーニングを実施することにより達成される。

【0012】また、酸素ガスプラズマによるクリーニングは、塩素と三塩化ホウ素の混合ガスのプラズマによるクリーニングよりも前に行われることが好ましい。

【0013】

【発明の実施の形態】以下本発明のプラズマクリーニング方法の実施例について図に従って詳細に説明する。

【0014】図1は、本発明に係るドライクリーニング方法に使用されたマイクロ波エッチング装置の処理室を示す。また、図2には処理室内に残留した堆積膜の組成を示す模式図を、図3には残留堆積膜が除去されていく様子を表わす模式図を示す。

【0015】図1において1は、微細加工を施すシリコンウエハ（基板）、2、3は各々、石英ベルジャー、メインチャンバーであり、真空雰囲気を作る。4は真空排気のための排気口、5はエッチング、あるいはプラズマクリーニングのためのガス導入口である。6は、ウエハを固定保持する基板ステージであり、7はウエハをクランプするメカクランプである。ウエハをステージに支持する手段は、静電吸着手段を用いても良い。クランプ8はアース板であり、9はウエハステージ6にRFバイアスを印加するための高周波電源である。

【0016】マイクロ波エッチング装置は、まず、高真空排気後にプラズマ生成用のガスを導入する。そして、マイクロ波10をマグネトロン（図示しない）から発振、導波管11を通して石英ベルジャ3（処理室）内に導入して、処理室の周囲に配置されたソレノイドコイル12により形成する磁場との共鳴(ECR)により、処理室のガスをプラズマ化し、そのプラズマ14を利用してエッチングを行う。アース8とウエハステージ6との間には、イオンを引き込むことにより異方性エッチングを行う目的で、高周波電源9によりRFバイアス電力が印加される。

【0017】ところで、半導体素子の金属配線材料としては、アルミニウムもしくはアルミニウムに銅やシリコンなどが添加された合金が最も一般的であり多く用いられている。最近ではマイグレーション耐性の向上やリソグラフィでの反射防止のために、アルミニウム配線の下や上に窒化チタンTiNを敷き多重金属層とすることが多くなっている。

【0018】これらをエッチングするためには、塩素Cl<sub>2</sub>と三塩化ホウ素BCl<sub>3</sub>の混合ガスが最も一般的であり多く使われている。エッチングはエッチング対象である膜材料に対して、膜材料と反応して蒸気圧の高い化合物になるガスのプラズマが用いられる。すなわち、プラズマを発生させ物理的に叩くだけではなく化学的に反応させ、最終的には蒸発・真空排気してエッチングを進行さ

せる。例えばアルミニウム合金に対しては、Cl<sub>2</sub>ガスプラズマにより蒸気圧の高い三塩化アルミニウムAlCl<sub>3</sub>を生成させてエッチングを進行させる。この際、アルミニウム合金の表面にはアルミニウムの酸化層ができており、これを貫き易くするために塩素Cl<sub>2</sub>ガスに三塩化ホウ素BCl<sub>3</sub>を混合させるのが一般的である。

【0019】本願の発明者の分析によれば、アルミニウム合金単膜、あるいは窒化チタン/アルミ合金/窒化チタンの積層膜を、塩素Cl<sub>2</sub>と三塩化ホウ素BCl<sub>3</sub>の混合ガスでエッチングした場合、装置内壁に残留する堆積膜13は、アルミニウムと塩化ホウ素BCl<sub>x</sub>の混合物となっており、特に塩化ホウ素の割合が多いことが明らかになった。処理室内に残留した堆積膜の組成を示す模式図を図2に示す。

【0020】アルミニウムの残留堆積物に対しては、エッチングの場合と同様にCl<sub>2</sub>ガスプラズマにより蒸気圧の高いAlCl<sub>3</sub>を生成して除去することが行われる。ただし、残留堆積物は純粋にアルミニウムだけから成るのではなく、マスク材料であるフォトリソからの有機物やエッチングガスの重合物からなる複雑な混合物であり、塩素ガスによるプラズマクリーニングをいかに有効に働かせるかが、残留堆積膜除去の決め手となる。残留堆積物は、図2の模式図に示したように塩素がアルミニウムを包み込むような形となるために塩素によるプラズマクリーニングは有効に働かず、残留堆積物の除去はできない。

【0021】本発明のプラズマクリーニングの働きを表わす模式図を図3に示す。本発明によれば、一連のプラズマクリーニングの工程の中に、酸素O<sub>2</sub>ガスプラズマによるクリーニング工程と、塩素Cl<sub>2</sub>と三塩化ホウ素BCl<sub>3</sub>の混合ガスのプラズマによるクリーニングの工程が含まれている。O<sub>2</sub>ガスプラズマを塩化物に当てると酸素と塩素は置換され、塩素が気化される。すなわち、BCl<sub>x</sub> + O<sub>2</sub> → BO + Cl<sub>2</sub>の反応が起こり、Cl<sub>2</sub>ガスとしてメインチャンバ3から除去・真空排気される。さらに、BCl<sub>x</sub>の形の堆積物はCl分子が取れることによりBCl<sub>3</sub>となり除去され、残留堆積膜中に含まれるAlもその一部がAlCl<sub>3</sub>となり除去される。

【0022】このようなO<sub>2</sub>ガスプラズマによる酸素と塩素の置換によって、アルミニウムを囲んでいた塩素がなくなる。この時、酸素のプラズマが当てられるためにアルミニウムの表面は酸化される。ここで、塩素Cl<sub>2</sub>と三塩化ホウ素BCl<sub>3</sub>の混合ガスのプラズマによるクリーニングを行うことによって、残ったアルミ化合物の除去を行うことができる。アルミニウムが酸化物になっている場合には、Al-Clの原子間結合エネルギーよりもAl-Oの原子間結合エネルギーの方が大きいために、Cl<sub>2</sub>単独のプラズマではAlCl<sub>3</sub>が生成できずクリーニングによる除去はできない。そこで、Al-Oの原子間結合エネルギーよりも、酸素に対する原子間結合エネルギーが大きいBを

5  
含むガス、 $Bcl_3$ を $Cl_2$ ガスに混ぜたプラズマを用いることにより、 $Al-O$ から $O$ を引き抜き、 $Cl_2$ によるクリーニングを有効にすることができる。

【0023】したがって、酸素ガスプラズマによるクリーニングは、少なくとも塩素と三塩化ホウ素の混合ガスのプラズマによるクリーニングよりも前に行われることが必要である。この場合、酸素ガスプラズマによるクリーニングと塩素と三塩化ホウ素の混合ガスのプラズマによるクリーニングは連続して行われてもよいし、その間に例えばフッ素系ガスのプラズマクリーニング等、他のプラズマクリーニング工程が入ってもよい。

【0024】

【発明の効果】以上のように本発明によれば、プラズマ処理装置の内壁に付着した残留堆積膜を効率的に除去することができる。これにより、堆積膜厚の増加（処理枚数の増加）にともなう、堆積膜の剥離、これによる塵埃

の発生を防止することが可能となり、製造工程における歩留まりの向上、製造装置の稼働率向上を図ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明を適用したプラズマ処理装置を示す図である。

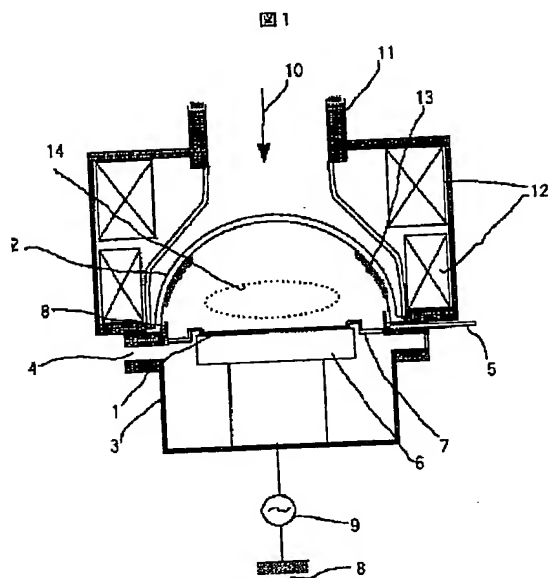
【図2】処理室内に残留した堆積膜の組成を示す模式図である。

【図3】本発明のプラズマクリーニングにより残留堆積膜が除去されていく様子を表す模式図である。

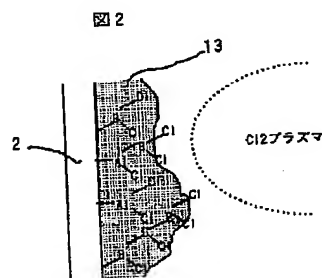
【符号の説明】

1…ウエハ、2…石英ベルジャー、3…メインチャンバ、4…真空排気口、5…ガス導入口、6…ウエハステージ、7…ウエハクランプ、8…アース、9…高周波電源、10…マイクロ波、11…導波管、12…ソレノイドコイル、13…残留堆積物、14…プラズマ。

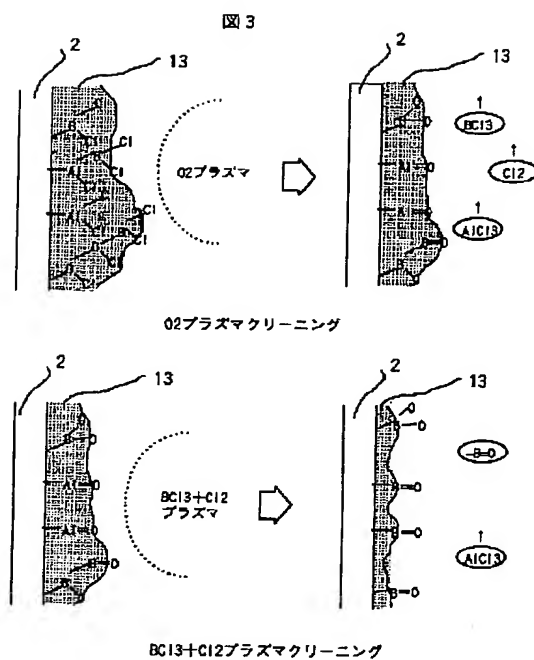
【図1】



【図2】



【図3】



フロントページの続き

(72)発明者 妻木 伸夫  
茨城県土浦市神立町502番地 株式会社日  
立製作所機械研究所内

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**